

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-104553

(43)Date of publication of application : 17.04.1990

(51)Int.Cl.

C07C 69/03
 C10M107/38
 // C10N 30:08
 C10N 40:02
 C10N 40:04
 C10N 40:08
 C10N 40:12
 C10N 40:25

(21)Application number : 63-254997

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 12.10.1988

(72)Inventor : HONNA KOSAKU
 SHIMIZU TAKAMICHI

(54) HIGHER CARBOXYLIC ACID TRIESTER OF ADAMANTANETRIOL AND SYNTHETIC LUBRICATING OIL CONTAINING THE SAME TRIESTER

(57)Abstract:

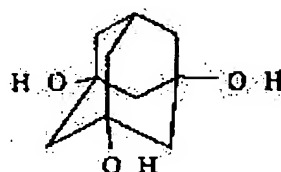
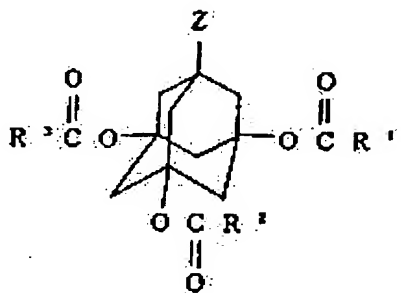
NEW MATERIAL: A higher carboxylic acid triester of adamantanetriol expressed by formula I (Z is H or OH; R¹-R³ are 4-30C alkyl or cycloalkyl).

EXAMPLE: Caprylic acid triester of adamantane-1,3,5-triol.

USE: Used for high-performance synthetic lubricating oil.

Useful as engine oil, gear oil, hydraulic oil, grease, vacuum pump oil, bearing impregnating oil or gas turbine oil, etc., as having excellent heat stability and respectively excellent low-temperature properties and high-temperature properties such as high kinematic viscosity at high-temperature in spite of low pour point.

PREPARATION: 1mol of adamantane-1,3,5-triol expressed by formula II and 3-6mol of higher carboxylic acid expressed by the formula R-COOH or reactive derivative of said acid are subjected to esterification reaction at 50-150° C to obtain the compound expressed by formula I for the case of Z is H.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-104553

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)4月17日

C 07 C 69/03
C 10 M 107/38
// C 10 N 30:08
40:02
40:04
40:08
40:12
40:25

8018-4H
6779-4H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑮ 発明の名称 アダマンタントリオールの高級カルボン酸トリエステル及びこれを含有して成る合成潤滑油

⑯ 特 願 昭63-254997

⑰ 出 願 昭63(1988)10月12日

⑱ 発 明 者 本 名 幸 作 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内
⑲ 発 明 者 清水 啓 通 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内
⑳ 出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
㉑ 代 理 人 弁理士 久保田 藤郎

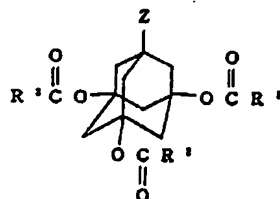
明 細 書

1. 発明の名称

アダマンタントリオールの高級カルボン酸トリエステル及びこれを含有して成る合成潤滑油

2. 特許請求の範囲

1. 一般式



(式中のZは水素原子又はヒドロキシル基、R¹、R²及びR³は、それぞれ炭素数4～30のアルキル基又はシクロアルキル基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なってもよい)で表されるアダマンタントリオールの高級カルボ

ン酸トリエステル。

1. 請求項1記載のアダマンタントリオールの高級カルボン酸トリエステルを含有して成る合成潤滑油。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は新規なアダマンタントリオールの高級カルボン酸トリエステル及びこれを含有して成る合成潤滑油に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、低温特性及び高温特性のいずれにも優れた高性能合成潤滑油などに有用な新規なアダマンタントリオールの高級カルボン酸トリエステル、及びこのものを含有して成るエンジン油、ギヤ油、油圧作動油、ブリース、真空ポンプ油、含浸軸受油、ガスタービン油などとして好適に用いられる高性能合成潤滑油に関するものである。

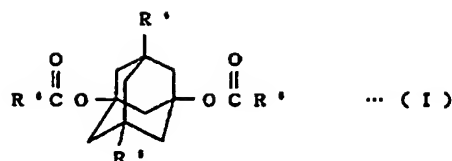
[従来の技術]

従来、合成潤滑油としては、例えばα-オレフィンオリゴマーやポリイソブチレンなどのポリオレフィン類、ジ-2-エチルヘキシルセバケートの

ようなジエステルやペンタエリスリトールアルキルエステルのようなポリオールエステルなどの有機エステル類、*m*-ビス(*m*-フェノキシフェノキシ)ベンゼンなどのポリフェニルエーテル類、トリクレジルホスフェートなどのリン酸エステル類、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール類、シリコーン油、パーフルオロアルキルエーテル類などが知られている。

これらの合成潤滑油は、鉱油系潤滑油にない特性を有し、それぞれの特性に応じて種々の用途に用いられているが、近年、機械が高性能化し、かつ使用条件が苛酷化してきている上に、省資源や環境保護との関連もあって、合成潤滑油の需要は今後ますます伸びることが予想され、またそれに伴ってさらに優れた特性を有する合成潤滑油の開発が積極的に行われている。

ところで、アダマンタンのエステル化合物としては、例えば、一般式



(式中の R' は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又はシクロアルキル基、 R'' 及び R''' は炭素数1~20のアルキル基又はシクロアルキル基である)

で表されるアダマンタン-1,3-ジオールのジエステルが知られている(特公昭46-22465号公報)。

このようなアダマンタンのエステル化合物は、合成潤滑油として用いた場合、耐熱安定性には優れているものの、粘度-温度特性の点で不十分であるという欠点を有している。例えば、前記一般式(I)において、 R' と R'' がメチル基で、 R''' がオクチル基であるアダマンタン-1,3-ジオールのジエステルにおいては、温度100℃における動粘度が7.1 cSt、粘度指数が95、流

動点が-50℃以下であり、該ジエステルを高性能合成潤滑油として用いるには、高温時の粘度及び粘度指数について、それぞれさらに高い値が要求される。

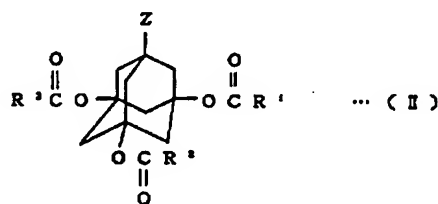
〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、低温特性及び高温特性のいずれにも優れ、高性能合成潤滑油などに有用な新規なアダマンタン化合物及びこのものを含有して成る合成潤滑油を提供することを目的としてなされたものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有するアダマンタントリオールの高級カルボン酸トリエステルがその目的に適合し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、一般式



(式中の Z は水素原子又はヒドロキシル基、 R' 、 R'' 及び R''' は、それぞれ炭素数4~30のアルキル基又はシクロアルキル基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なってもよい)で表されるアダマンタントリオールの高級カルボン酸トリエステル、及びこのものを含有して成る合成潤滑油を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

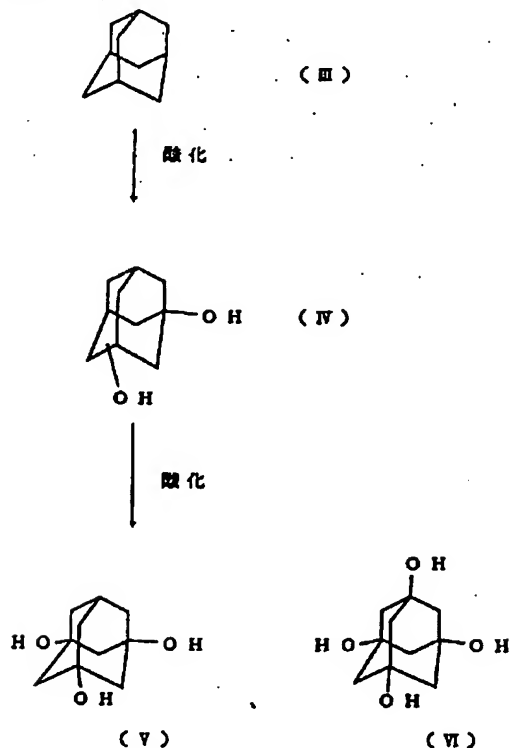
本発明の前記一般式(II)で表されるアダマンタントリオールの高級カルボン酸トリエステルは、文献未載の新規な化合物である。該一般式(II)における R' 、 R'' 及び R''' は、それぞれ炭素数4~30のアルキル基又はシクロアルキル基であって、それらは同一であってもよいし、たがいに異

なっているが、製造上の容易さから同一であるものが好ましい。また、Zは水素原子又はヒドロキシル基である。

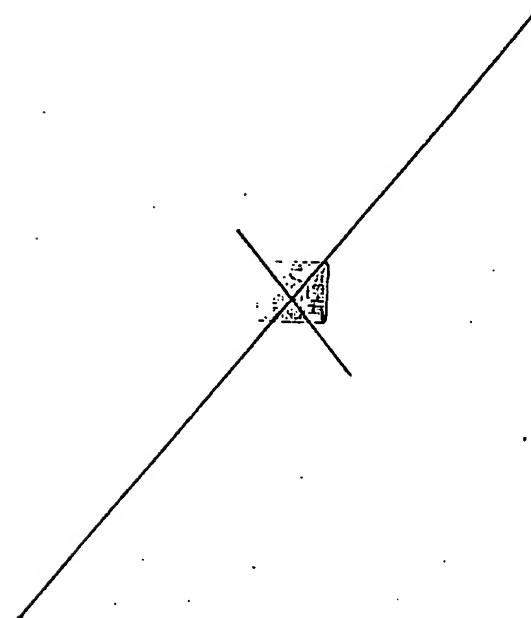
前記一般式(II)におけるZが水素原子であるアダマンタン-1,3,5-トリオールの高級カルボン酸トリエステルは、例えばアダマンタン-1,3,5-トリオールを、対応する高級カルボン酸又はその反応性誘導体により、エステル化することにより製造することができる。一方、Zがヒドロキシル基である7-ヒドロシアダマンタン-1,3,5-トリオールの高級カルボン酸トリエステルは、例えばアダマンタン-1,3,5,7-テトラオールを、対応する高級カルボン酸又はその反応性誘導体により、エステル化することによって製造することができる。

前記のアダマンタン-1,3,5-トリオール及びアダマンタン-1,3,5,7-テトラオールは、例えば次の工程(A)で示すように、アダマンタン(III)を酸化して、アダマンタンジオール(IV)を得たのち、さらに酸化することによってアダマ

工程(A)



ンタン-1,3,5-トリオール(V)やアダマンタン-1,3,5,7-テトラオール(VI)を得ることができる。



アダマンタン(III)をアダマンタンジオール(IV)に酸化する方法については特に制限はなく、公知の方法、例えば、金属塩酸化触媒の存在下に空気酸化する方法や酢酸溶液中において三酸化クロムで酸化する方法などを用いることができるが、収率などの点から後者の三酸化クロムで酸化する方法が好適である。

次に、三酸化クロムを用いてアダマンタンをアダマンタンジオールに酸化する方法について説明すると、まず酢酸中にアダマンタンを添加し、このスラリー液中に三酸化クロム水溶液を滴下して酸化を行う。この際酢酸は、アダマンタンに対する酢酸のモル比が、好ましくは3~7になるような割合で用いられ、一方、三酸化クロムは、アダマンタンに対する三酸化クロムのモル比が、好ましくは4~8になるような割合で用いられる。アダマンタンに対する三酸化クロムのモル比が4未満ではアダマンタンモノオールの生成量が多くなって好ましくないし、8を超えると望ましくない副生成物の量が多くなり、好ましくない。また、三

酸化クロム水溶液の濃度は高い方が好ましく、通常、飽和水溶液が用いられる。

反応温度は、通常80～120℃の範囲で選ばれる。この温度が80℃未満では反応速度が遅すぎて実用的でないし、120℃を超えると好ましくない副反応が多く起こるようになる。

反応時間は反応温度や三酸化クロムの使用量などによって左右され、一概に定めることができないが、通常1～20時間程度である。

反応終了後、通常、反応終了液中の酢酸を減圧下に留去させたのち、残液をアルカリで中和してから、適当な有機溶媒を用いて生成物を抽出し、次いでこの抽出液から公知の手段によって生成物を回収することにより、粗製のアダマンタンジオール(IV)が得られる。

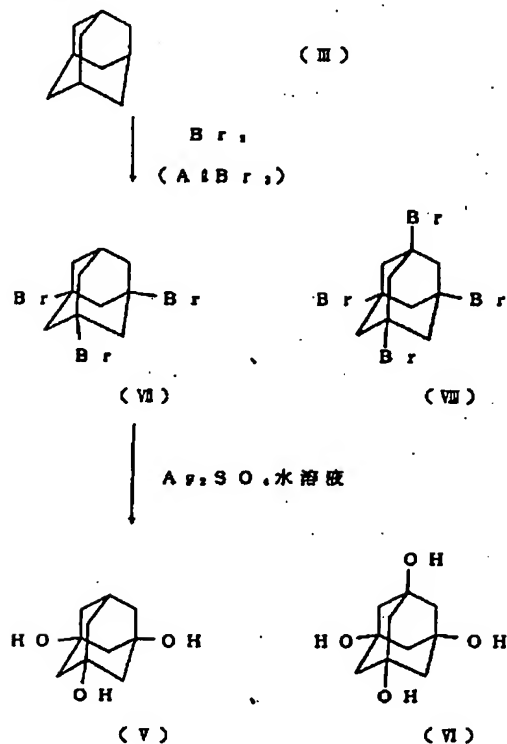
このようにして得られた粗製のアダマンタンジオールは、通常は精製せずに、そのまま、前記と同様な条件で三酸化クロムにより酸化したのち、同様な後処理が施される。この際、三酸化クロムによる酸化条件を適宜選択することにより、ア

マンタン-1,3,5-トリオール(V)及びアダマンタン-1,3,5,7-テトラオール(VI)の生成比率を変えることができる。前記後処理によって得られた粗製の反応生成物は、そのままエステル化してもよいし、必要ならば、適当な手段により精製して、純粋なアダマンタン-1,3,5-トリオールやアダマンタン-1,3,5,7-テトラオールとして、エステル化反応の原料に用いてもよい。

また、前記アダマンタンジオール(IV)は、アダマンタンの酸化以外の方法、例えばアダマンタンをブロム化して、ジブロモアダマンタンを得たのち、これに硫酸銀水溶液を作用させる方法などによって得られたものを、前記のように三酸化クロムにより酸化してもよい。

さらに、アダマンタン-1,3,5-トリオールやアダマンタン-1,3,5,7-テトラオールは、前記工程(A)以外に、次に示す工程(B)又は工程(C)に従って製造することができる。

工程(B)



この工程(B)においては、アダマンタン(III)を、三臭化アルミニウム触媒の存在下にブロム化して、1,3,5-トリブロモアダマンタン(VII)や、1,3,5,7-テトラブロモアダマンタン(VIII)を得たのち、これらに硫酸銀水溶液を作用させることにより、アダマンタン-1,3,5-トリオール(V)やアダマンタン-1,3,5,7-テトラオール(VI)を得ることができる。

工程 (C)




自動酸化
(Co^{++})



H_2



(ただし、 AdH は  である)

この工程 (C) においては、アダマンタン (III) を、 Co^{++} 触媒の存在下に、空気又は酸素により自動酸化してヒドロキシル基とオキシ基が導入されたアダマンタン化合物 (II) を得たのち、該

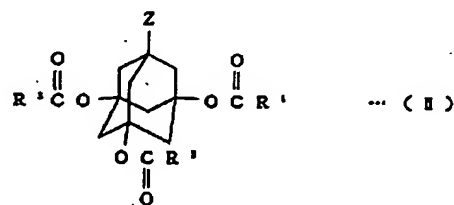
反応性誘導体としては、例えば前記カルボン酸の低級アルキルエステル、酸クロリド、酸無水物などを挙げるができる。

前記高級カルボン酸又はその反応性誘導体の使用量は、通常アダマンタン-1,3,5-トリオール又はアダマンタン-1,3,5,7-テトラオール1モル当たり3~6モルの割合で用いられる。この量が3モル未満ではモノエステルやジエステルが副生しやすいし、また6モルより多く用いる必要もない。また、反応温度は、通常50~150℃の範囲で選ばれる。この温度が50℃未満では反応速度が遅すぎて実用的ではないし、150℃を超えると好ましくない副反応が起こる傾向が生じる。

このようにして得られた反応終了液から、通常用いられている方法に従って、一般式

オキシ基を水素還元することにより、アダマンタン-1,3,5-トリオール (V) を得ることができる。

このようにして得られたアダマンタン-1,3,5-トリオール (V) 及びアダマンタン-1,3,5,7-テトラオール (VI) は、高級カルボン酸又はその反応性誘導体によってトリエステル化され、それぞれアダマンタン-1,3,5-トリオールの高級カルボン酸トリエステル及び7-ヒドロキシアダマンタン-1,3,5-トリオールの高級カルボン酸トリエステルに導かれる。前記高級カルボン酸は、一般式 $R-COOH$ (ただし、 R は炭素数4~30のアルキル基又はシクロアルキル基である) で表され、このようなものとしては、例えばカプロン酸、イソ吉草酸、 n -ヘプテル酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、 n -ウンデシル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、エイコ酸、ペヘニン酸、シクロヘキサノカルボン酸、デカリンカルボン酸などが挙げられる。また高級カルボン酸の

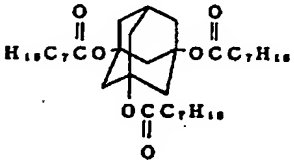
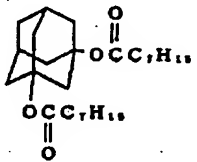
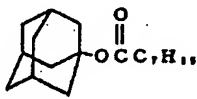


(式中の R^1 、 R^2 、 R^3 及び Z は前記と同じ意味をもつ)

で表される本発明のアダマンタントリオールの高級カルボン酸トリエステルを分離することができる。この化合物は文献未載の新規な化合物であって、潤滑油としての優れた特性を有している。例えば、前記一般式 (II) において、 R^1 、 R^2 及び R^3 がいずれも n -ヘプテル基であり、かつ Z が水素原子であるアダマンタン-1,3,5-トリオールのカプリル酸トリエステルの物性は第1表に示すように、アダマンタンジオールのカプリル酸ジエステル及びアダマンタンモノオールのカプリン酸エステルに比べて、熱安定性に優れ、かつ流動点が低いにもかかわらず、高温においても高い

動粘度を有するなど、低温特性及び高温特性のいずれにも優れている。

(以下余白)

化 合 物		アダマンタン-1,3,5-トリオールのカプリル酸トリエステル	アダマンタン-1,5-ジオールのカプリル酸ジエステル	アダマンタンモノオールのカプリル酸エステル
構 造 式				
分 子 量		562	420	277
動粘度	40℃ (cSt)	72.87	32.44	12.97
	100℃ (cSt)	9.55	5.57	3.08
粘度指数 (VI)		109	109	93
15℃密度 (g/cm³)		1.005	0.9997	0.9896
流 動 点 (°C)		-50.0>	-42.5	-50.0>
示 差	N ₂ 中50%融量点 (°C)	345	295	222
熱分析	Air 中発熱ピーク温度 (°C)	331	313	223

本発明のアダマンタントリオールの高級カルボン酸トリエステルは、このように低温特性及び高風特性のいずれにも優れているので、高性能合成潤滑油などとして有用である。

また、前記アダマンタントリオールの高級カルボン酸トリエステルを合成潤滑油として用いる場合、該エステルを1種含有していてもよいし、アルキル基の異なる2種以上のエステルを含有していてもよく、またアダマンタン-1,3,5,7-テトラオールから誘導された7-ヒドロキシアダマンタン-1,3,5-トリオールの高級カルボン酸トリエステル1種以上とアダマンタン-1,3,5-トリオールのカルボン酸トリエステル1種以上とを含有していてもよい。

[実施例]

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例

(1) アダマンタントリオールの製造

含有していた。このような操作を繰り返して、アダマンタントリオール製造用の粗アダマンタンジオールを得た。

次に、このようにして得られた粗製アダマンタンジオール200g(約1.2mol)と酢酸1420gを2ℓの四つ口フラスコに仕込み、90℃で攪拌しながら、このスラリー液に、三酸化クロム480gを水240mlに溶解したクロム酸水溶液を徐々に滴下した(前記の場合に比べて発熱が少ない)。

滴下終了後、90℃で攪拌を2時間続けたのち、反応終了液中の水及び酢酸の大部分を、ロータリーエバポレーターで除去し、次いで、これに水約1ℓを加えて、前記の場合と同様に、水酸化ナトリウムでpH7に中和した。

次いで、中和終了液から、ロータリーエバポレーターで水を除去して濃縮液を得たのち、前記と同様にして酢酸エチルで抽出を行い、白色結晶の粗アダマンタントリオール120g(得率60重量%)を得た。このものはガスクロ(OV-

2ℓの四つ口フラスコにアダマンタン(AdH)200g(1.47mol)と酢酸1500gを仕込み、80℃で攪拌しながら、このスラリー液に、三酸化クロム736g(7.36mol)を水400mlに溶解したクロム酸水溶液を120℃以上に昇温しないように徐々に滴下した(滴下中は発熱)。

滴下終了後、100℃で1時間攪拌を続けたのち、反応終了液中の水及び酢酸の大部分をロータリーエバポレーターを用いて除去し、次いで、これにイオン交換水約1ℓを加えて全体を溶液とし、水酸化ナトリウム結晶(試薬一級)を、pHが7になるまで攪拌しながら加えた。中和後、エバポレーターを用いて、濃縮し、全液量を約1ℓとした。

次いで、この濃縮液に酢酸エチル1ℓを加え、反応生成物の抽出を70℃で行った。この抽出を5回行ったのち、抽出液から酢酸エチルを留去させ、白色結晶130g(得率65重量%)を得た。この結晶には、アダマンタンジオールが90重量%

101)分析の結果、アダマンタントリオール85重量%を含有していた。この粗アダマンタントリオールをエタノールから再結晶して精製を行った結果、アダマンタントリオールの純度は98重量%となった。

(2) アダマンタントリオールのカプリル酸トリエステルの製造

1ℓの四つ口フラスコに、カプリル酸クロリド(試薬、東京化成製)316g(1.95mol)を入れ、90℃に昇温し、窒素気流中で攪拌しながら、これに、アダマンタントリオール80g(0.43mol)を加加(HClガス発生)したのち、140℃に昇温し、この温度で1時間攪拌した。

次に、反応終了液にヘキサン500ml及び重炭酸ナトリウム(試薬一級)200gを水2ℓに溶解した溶液を加え、24時間室温で攪拌を続けたのち、アルカリ水を分液ロートで分離後、水洗2回を行い、次いで無水硫酸ナトリウムで乾燥してからヘキサンを除去した。さらに、微量残存していた

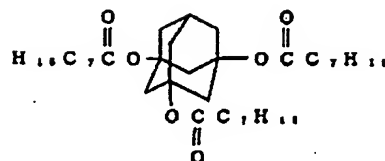
酸クロリドをボトム温度210℃、真空度1mmHgの条件下で留去し、蒸留残として液状物240g(収率98%)を得た。

このものの¹³C-NMRスペクトル、プロトンNMRスペクトル及びIRスペクトルを、それぞれ第1図、第2図及び第3図に示す。IRスペクトルでは、カルボニル基の伸縮に基づく吸収が1725cm⁻¹に認められた。また、元素分析結果を第2表に示す。

第 2 表

	元素分析値(重量%)		
	C	H	O
実測値	72.2	10.4	16.7
理論値	72.6	10.3	17.1

以上の結果から、該液状物は、構造式



で示されるアダマンタン-1,3,5-トリオールのカプリル酸トリエステルであることが同定された。

(3) アダマンタントリオールのカプリル酸トリエステルの物性

前記のようにして得られたアダマンタントリオールのカプリル酸トリエステルの潤滑油としての基本物性を、アダマンタンジオールのカプリル酸ジエステル(参考例1)及びアダマンタンモノオールのカプリル酸エステル(参考例2)の基本物性ととともに、第3表に示す。

第 3 表

化 合 物		実 施 例 1	参 考 例 1	参 考 例 2
構 造 式				
分 子 量		562	420	277
動粘度	40℃ (cSt)	72.87	32.44	12.97
	100℃ (cSt)	9.56	5.57	3.08
粘度指数 (VI)		109	109	93
15℃密度 (g/cm ³)		1.005	0.9997	0.9896
流動点 (℃)		-50.0>	-42.5	-50.0>
示 差 熱分析	N ₂ 中50%減量点(℃)	345	295	222
	Air中発熱ピーク温度(℃)	331	313	223

第3表から分かるように、本発明のアダマンタン-1,3,5-トリオールのカプリル酸トリエステルは、次に示す特徴を有している。

(1) 流動点が -50°C 以下と低いにもかかわらず、 100°C における動粘度が 9.55 cSt と高い。

耐熱性の優れたヒンダードエステルにおける流動点と動粘度(100°C)との関係から、 -50°C 以下の流動点を示す化合物の動粘度(100°C)は約 $4\sim 5\text{ cSt}$ (例、トリメチロールプロpanカプリル酸トリエステル)であることが知られている。これに対し、本発明のアダマンタン-1,3,5-トリオールのカプリル酸トリエステルは、動粘度(100°C)が前記のものより約 $5\sim 6\text{ cSt}$ 大きい。このような物性は、合成潤滑油として極めて重要なことである。すなわち、低流動点を有し、かつ高粘度であることは、低温環境下でも使用でき(例、ジェットエンジン油：流動点 -53°C 以下)、かつ高温使用時においても厚い油膜が確保でき

ることを意味している。

(2) 熱安定性が高い。

空気気流中の示差熱分析における発熱ピーク温度から分かるように、本発明のアダマンタン-トリオールのカプリル酸トリエステルは、アダマンタンジオールのカプリル酸ジエステル及びアダマンタンモノオールのカプリル酸エステルに比べて、酸化性雰囲気下での熱安定性が高い。

〔発明の効果〕

本発明のアダマンタン-トリオールの高級カルボン酸トリエステルは、文献未載の新規な化合物であって、熱安定性に優れ、かつ流動点が低いにもかかわらず、高温において高い動粘度を有するなど、低温特性及び高温特性のいずれにも優れており、高性能合成潤滑油などに有用である。

該アダマンタン-トリオールの高級カルボン酸トリエステルを含有して成る本発明の合成潤滑油は、前記のような優れた特性を有することから、例えばエンジン油、ギヤ油、油圧作動油、グリース、

真空ポンプ油、含浸軸受油、ガスタービン油などとして好適に用いられる。

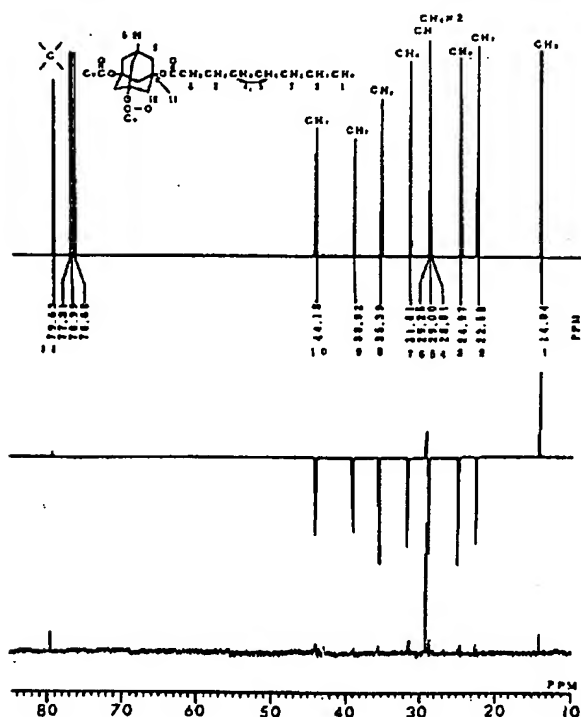
4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図及び第3図は、それぞれ本発明のアダマンタン-トリオールの高級カルボン酸トリエステルの1例の ^{13}C -NMRスペクトル図、プロトンNMRスペクトル図及び赤外吸収スペクトル図である。

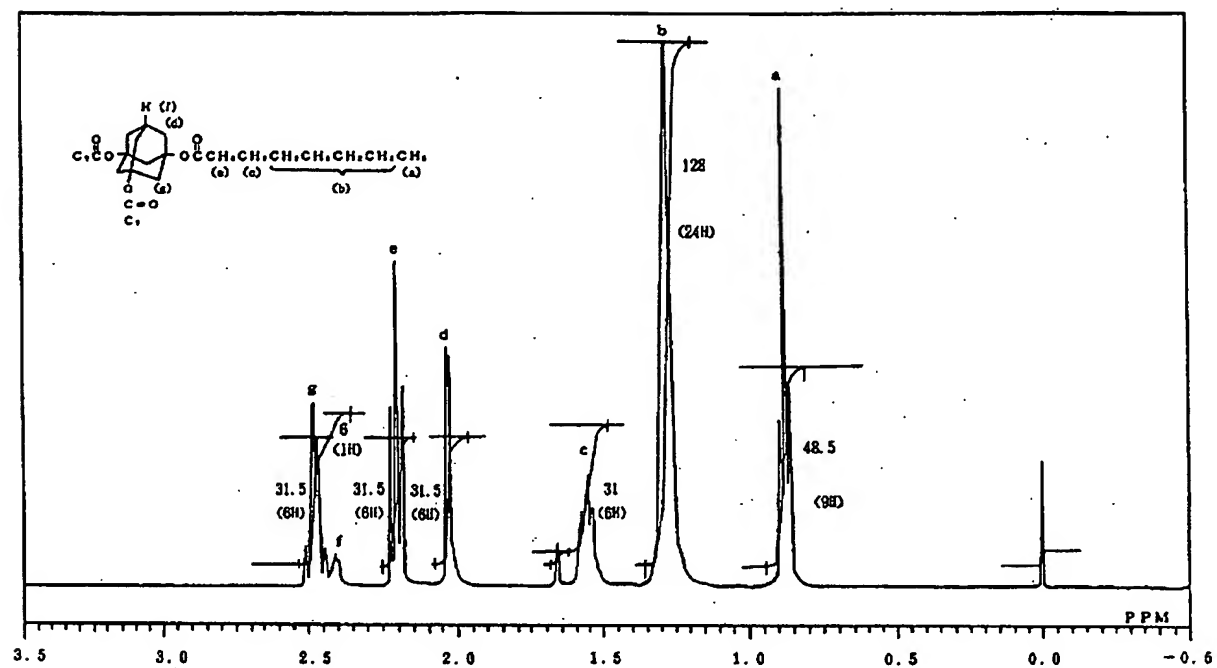
特許出願人 出光興産株式会社
代理人 弁理士 久保田 藤 郎



第1図



第2図



第3図

